

miteinander multiplizierten Werte, also die einzelnen Flächenwerte, sind rechts in der Fig. 4 zusammengestellt. Daneben sind die durch mehrfache, äusserst sorgfältige Planimetrierung derselben Kurven ermittelten Werte zum Vergleich angegeben. Die Übereinstimmung der respektiven Werte ist erwartungsgemäss gut, ebenso die der Flächensummen mit dem Planimeterwert des nicht extrapolierten Kurvenzuges mit der Basis, die seine richtige Extrapolierung, wenn auch nur in bezug auf die Summe der einzelnen Flächenwerte, beweist.

Unter der (nach dem Ergebnis der planimetrischen Kontrollen zutreffenden) Voraussetzung, dass der Fehler der Normalkurven  $\pm 0,2\%$  ihres Flächenwertes nicht übersteigt, und unter der weiteren, zumeist erfüllten Annahme, dass eine strenge Kongruenz der Kurven des Bildes mit den Normalkurven erzielt wird, dürfte eine Annäherung der gemessenen Flächenwerte an ihren theoretischen Wert bis auf etwa  $\pm 0,5\%$  erreichbar sein. Dies entspricht weitgehend der Genauigkeit der Bildwiedergabe von *Philpot-Svensson-Diagrammen*<sup>1)</sup>, so wie der einer planimetrischen Bildauswertung unter günstigen Umständen, sodass die hier beschriebene Methode nicht nur bei der Auswertung grösseren Versuchsmaterials, sondern auch bei der genauen Interpretierung einzelner Versuche wertvoll sein dürfte.

Der Verfasser dankt auch an dieser Stelle Herrn Prof. A. Stoll herzlich für die grosszügige Unterstützung seiner Elektrophorese-Arbeiten.

Chemisch-pharmazeutisches Laboratorium „Sandoz“  
(Prof. Dr. A. Stoll), Basel.

### 117. Osotriazole aus *l*-Xylose-, *l*-Rhamnose- und *d*-Chinovose-phenylosazon

von E. Hardegger und H. El Khadem.

(27. III. 47.)

R. M. Hann und C. S. Hudson<sup>2)</sup> publizierten 1944 eine einfache Methode zur Umwandlung von *d*-Glucose-phenylosazon in *d*-Glucose-phenylosotriazol<sup>3)</sup>. Die Herstellung des Triazols erfolgte durch Kochen einer Suspension des Osazons in wässriger Kupfersulfat-Lösung. Spätere Mitteilungen<sup>4)</sup><sup>5)</sup><sup>6)</sup> zeigten die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaktion.

1) E. Wiedemann, Helv. **30**, 639 (1947).

2) Am. Soc. **66**, 735 (1944).

3) In der ursprünglichen Mitteilung als Phenyl-*d*-glucosotriazol bezeichnet.

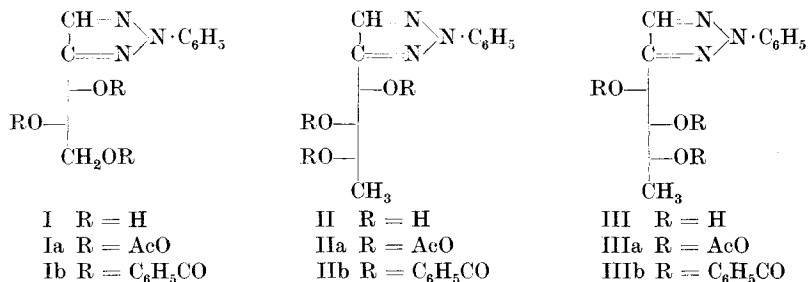
4) C. S. Hudson, J. Org. Chem. **9**, 474 (1944).

5) W. T. Haskins, R. M. Hann und C. S. Hudson, Am. Soc. **67**, 939 (1945).

6) W. T. Haskins, R. M. Hann und C. S. Hudson, Am. Soc. **68**, 1766 (1946).

Bisher wurden die Phenyl-osotriazole von *d*- und *l*- und *d,l*-Arabinose<sup>1)</sup>, *d*-Xylose<sup>2)</sup>, *d*-Altrose<sup>2)</sup>, *d*-Glucose<sup>3)</sup>, *l*-Sorbose<sup>2)</sup>, *d*-Galaktose<sup>2)</sup>, Cellobiose<sup>2)</sup>, Maltose<sup>4)</sup>, Turanose<sup>4)</sup>, Lactose<sup>2)</sup> beschrieben<sup>5)</sup>. Von allen Triazolen zeichnet sich das Glucose-phenylosotriazol durch besonders geringe Löslichkeit aus. Die Umwandlung von Osazon in Osotriazol erfolgt nach *Hudson* und Mitarbeitern<sup>3)</sup> anscheinend in zwei Stufen, in 40- bis 70-proz. Ausbeute, unter intermediärer Bildung eines Kupferkomplexes und Abspaltung von Anilin.

Die von *Hudson* und Mitarbeitern (l. c.) beschriebenen Osotriazole zeigen fast ausnahmslos<sup>5)</sup> Eigenschaften, welche sie für die Charakterisierung und Identifizierung von Zuckern bzw. Zucker-Phenylosazonen wertvoll erscheinen lassen: die Osotriazole besitzen günstige Löslichkeitsverhältnisse und ausgesprochene Krystallisationsfreudigkeit; sie schmelzen scharf und ohne Zersetzung im Bereich von ca. 70–200°; sie zeigen erhebliche spez. Drehungen ohne Mutarotation.



Um eigene Erfahrungen über Herstellung und Eigenschaften der Osotriazole zu sammeln, stellten wir nach der Vorschrift von *Hudson* und Mitarbeitern<sup>6)</sup> das *l*-Xylose-phenylosotriazol (I) her, das erwartungsgemäss denselben Schmelzpunkt und die im Betrage gleich grosse, in der Richtung aber entgegengesetzte spez. Drehung aufwies wie sein optischer Antipode, das *d*-Xylose-phenylosotriazol<sup>6)</sup>. In gleicher Weise unterschieden sich auch die antipoden Osotriazole II und III, welche nach derselben Vorschrift<sup>6)</sup> aus *l*-Rhamnose- und *d*-Chinovose-phenylosazon erhalten wurden. Die Triazole I, II und III liessen sich schon bei mässiger Temperatur im Hochvakuum sublimieren.

Die aus I, II und III mit Acetanhydrid und Pyridin hergestellten Triacetate Ia, IIa und IIIa sowie das Tribenzoat Ib krystallisierten nicht<sup>7)</sup>, während die im Hochvakuum destillierten Tribenzoate IIb und IIIb spontan krystallisierten.

Das aus gleichen Teilen II und III hergestellte 6-Desoxy-*d,l*-fructose-phenylosotriazol schmolz 30° tiefer als II bzw. III. Das

<sup>1)</sup> *W. T. Haskins, R. M. Hann und C. S. Hudson, Am. Soc. 68, 1766 (1946).*

<sup>2)</sup> *W. T. Haskins, R. M. Hann und C. S. Hudson, Am. Soc. 67, 939 (1945).*

<sup>3)</sup> *Am. Soc. 66, 735 (1944).*

<sup>4)</sup> *C. S. Hudson, J. Org. Chem. 9, 474 (1944).*

<sup>5)</sup> Maltose-phenylosotriazol wurde noch nicht in krystallisierter Form erhalten.

<sup>6)</sup> *Am. Soc. 67, 939 (1945).*

<sup>7)</sup> Von *d*-Xylose-phenylosotriazol beschrieben *Hudson* u. Mitarb. (l. c.) ein krystallisiertes Triacetat bzw. Tribenzoat.

analog aus IIb und IIIb bereitete 6-Desoxy-*d,l*-fructose-phenylosotriazol-tribenzoat wies einen um 10° höheren Schmelzpunkt als IIb und IIIb auf. Der gleiche Gang der Schmelzpunkte wurde an *d*-, *l*- und *d,l*-Arabinose-phenylosotriazol bzw. deren Tribenzoaten beobachtet<sup>1)</sup>.

Nach *Hudson* und Mitarbeitern (l. c.) wird die Benzoylierung der Osotriazole in Pyridin mit Benzoylchlorid durchgeführt. Bei der Aufarbeitung erfolgt die Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids mit Eis. Dabei entstand in unseren Versuchen stets und in grösseren Mengen Benzoesäure-anhydrid, welches die Reinigung der Benzoate durch Krystallisation erschwerte. Da Benzoesäure-anhydrid in Pyridin-Wasser gelöst auch bei mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht hydrolysiert wird, zogen wir vor, das im Benzoylierungsgemisch enthaltene überschüssige Benzoylchlorid mit abs. Alkohol zu zerstören. Das entstehende Äthylbenzoat liess sich im Hochvakuum leicht und quantitativ von den Benzoaten Ib, IIb und IIIb abtrennen.

Der eine von uns (*E. H.*) dankt der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

#### *l*-Xylose-phenylosotriazol (I).

5 g *l*-Xylose-phenylosazon wurden mit einer Lösung von 4 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat in 300 cm<sup>3</sup> Wasser 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Die auf 20° gekühlte Lösung wurde von geringen Mengen eines roten Niederschlages abfiltriert, vom Kupferion mit Schwefelwasserstoff bei 20° und von der Schwefelsäure mit überschüssigem Bariumcarbonat durch kurzes Aufkochen befreit. Die über wenig Kohle filtrierte Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mehrmals aus der 100-fachen Menge Äther krystallisiert. Das in farblosen Blättchen krystallisierende reine Triazol (I) schmolz scharf bei 88°. Es ist in Methyl- und Äthylalkohol und in viel warmem Äther löslich. Fast unlöslich ist es in kaltem Äther. Das Analysenpräparat wurde bei 130° im Hochvakuum sublimiert.

3,664 mg Subst. gaben 7,516 mg CO<sub>2</sub> und 1,890 mg H<sub>2</sub>O

3,020 mg Subst. gaben 0,482 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 722 mm)

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 56,16 H 5,57 N 17,86%

Gef. „ 55,98 „ 5,77 „ 17,89%

$[\alpha]_D = +32,5^\circ$  (c = 0,4 in Wasser)

Triacetat (Ia). Das mit Acetanhydrid und Pyridin hergestellte Triacetat krystallisierte nicht<sup>3)</sup>. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 150° destilliert.

3,746 mg Subst. gaben 7,729 mg CO<sub>2</sub> und 1,714 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 56,50 H 5,30%

Gef. „ 56,30 „ 5,12%

<sup>1)</sup> Am. Soc. **68**, 1766 (1946).

<sup>2)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>3)</sup> Das *d*-Xylose-phenylosotriazol-triacetat schmilzt bei 57—58°; Am. Soc. **67**, 939 (1945).

Tribenzoat (Ib). Die Lösung von 100 mg Triazol (I) in 1 cm<sup>3</sup> Pyridin wurde bei 0° mit 0,25 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid versetzt und 24 Stunden bei 20° stehen gelassen. Nun wurden 3 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol zugegeben und die Mischung nach 10 Minuten in verdünnter Salzsäure und Chloroform aufgenommen. Nach mehrmaligem Waschen mit 1-n. HCl, 1-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Wasser wurde das Chloroform im Vakuum entfernt. Aus dem öligen Rückstand destillierte das Äthylbenzoat beim Erhitzen im Hochvakuum bis 100° restlos weg; das analysenreine Tribenzoat destillierte bei 240°.

3,697 mg Subst. gaben 9,491 mg CO<sub>2</sub> und 1,542 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 70,19 H 4,60%  
 Gef. „ 70,06 „ 4,67%

Das analysenreine Präparat krystallisierte nicht<sup>1)</sup> beim Anreiben mit wenig absolutem Alkohol.

#### *l*-Rhamnose-phenylosotriazol (II).

5 g *l*-Rhamnose-phenylosazon wurden, nach der Vorschrift zur Herstellung von *d*-Xylose-phenylosotriazol (I), in das *l*-Rhamnose-phenylosotriazol (II) umgewandelt. Das Triazol (II) krystallisierte aus 25 cm<sup>3</sup> Wasser in langen Nadeln vom Smp. 140°. Zur Analyse wurde das Triazol (II) noch dreimal aus Wasser umkrystallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt nicht änderte. Das Analysenpräparat (1,2 g) wurde bei 130° im Hochvakuum sublimiert.

3,634 mg Subst. gaben 7,692 mg CO<sub>2</sub> und 1,934 mg H<sub>2</sub>O  
 3,530 mg Subst. gaben 0,529 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 723 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 57,82 H 6,07 N 16,86%  
 Gef. „ 57,76 „ 5,96 „ 16,78%

$[\alpha]_D = +67,5^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 1,0$  in Feinsprit)

Triazol II ist löslich in Methanol, Äthanol und Chloroform.

Triacetat (IIa). Das mit Acetanhydrid und Pyridin bei Zimmertemperatur hergestellte Triacetat (IIa) wurde zur Analyse bei 150° im Hochvakuum destilliert.

3,666 mg Subst. gaben 7,692 mg CO<sub>2</sub> und 1,805 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 57,59 H 5,64%  
 Gef. „ 57,28 „ 5,51%

Tribenzoat (IIb). Das wie Ib hergestellte Tribenzoat (IIb) destillierte im Hochvakuum bei 240°. Das glasige Destillat krystallisierte beim Anreiben mit absolutem Alkohol. Das Analysenpräparat wurde aus der 15-fachen Menge absolutem Alkohol umkrystallisiert und 24 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet. Smp. 100°.

3,581 mg Subst. gaben 9,258 mg CO<sub>2</sub> und 1,553 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 70,58 H 4,85%  
 Gef. „ 70,55 „ 4,85%

$[\alpha]_D = +33^{\circ} \pm 1^{\circ}$  ( $c = 1,0$  in Chloroform)

#### *d*-Chinovose-phenylosotriazol (III).

Das aus 5 g *d*-Chinovose-phenylosazon hergestellte Triazol (III) krystallisierte aus 25 cm<sup>3</sup> Wasser in langen Nadeln. Das dreimal aus Wasser umkrystallisierte Präparat (1,0 g) schmolz bei 140°. Zur Analyse wurde das Triazol (III) bei 150° im Hochvakuum sublimiert.

<sup>1)</sup> Das *d*-Xylose-phenylosotriazol-tribenzoat schmilzt bei 78—79°; Am. Soc. 67, 940 (1945).

3,819 mg Subst. gaben 8,082 mg CO<sub>2</sub> und 2,097 mg H<sub>2</sub>O

2,278 mg Subst. gaben 0,344 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 721 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 57,82 H 6,07 N 16,86%  
Gef. „ 57,75 „ 6,14 „ 16,75%

$[\alpha]_D = -67,5^\circ \pm 2^\circ$  (c = 1,0 in Feinsprit)

Triacetat (IIIa). Das wie IIa hergestellte Triacetat (IIIa) wurde zur Analyse bei 150° im Hochvakuum destilliert.

3,874 mg Subst. gaben 8,161 mg CO<sub>2</sub> und 1,979 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 57,59 H 5,64%

Gef. „ 57,49 „ 5,72%

Benzoat (IIIb). Das wie Ib hergestellte Tribenzoat (IIIb) wurde zur Analyse bei 240° im Hochvakuum destilliert.

3,577 mg Subst. gaben 9,250 mg CO<sub>2</sub> und 1,537 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 70,58 H 4,85%

Gef. „ 70,58 „ 4,81%

$[\alpha]_D = -33^\circ \pm 1^\circ$  (c = 1,0 in Chloroform)

Das Präparat krystallisierte beim Anreiben mit absolutem Alkohol. Nach dem Krystallisieren aus 15 Teilen absolutem Alkohol schmolz das Tribenzoat (IIIb) bei 100°.

#### 6-Desoxy-*d*, *l*-fructose-phenylosotriazol.

Eine Mischung von 20 mg *d*-Chinovose-phenylosotriazol (III) und 20 mg *l*-Rhamnose-phenylosotriazol (II) wurden in 1 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst. Beim Abkühlen krystallisierte das Präparat in Nadeln. Die Krystalle wurden zur Analyse bei 150° im Hochvakuum sublimiert. Das Analysenpräparat schmolz scharf bei 110°.

3,748 mg Subst. gaben 7,941 mg CO<sub>2</sub> und 2,058 mg H<sub>2</sub>O

2,206 mg Subst. gaben 0,333 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 720 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 57,82 H 6,07 N 16,86%  
Gef. „ 57,82 „ 6,14 „ 16,83%

$[\alpha]_D = 0,0^\circ$  (c = 0,5 in Feinsprit)

Tribenzoat. Eine Mischung von 25 mg IIb und 25 mg IIIb wurde in 1 cm<sup>3</sup> heissem absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten wurde, da die Krystallisation nicht spontan einsetzte, nacheinander mit IIb und IIIb angeimpft. Das Präparat schmolz bei 106°. Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,688 mg Subst. gaben 9,513 mg CO<sub>2</sub> und 1,575 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 70,58 H 4,85%

Gef. „ 70,39 „ 4,78%

$[\alpha]_D = 0,0^\circ$  (c = 1,0 in Chloroform)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.